

На правах рукописи

Черёмухина Наталия Михайловна

Вольтамперометрическое и амперометрическое определение  
состава и концентрации некоторых сульфидсодержащих веществ

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск - 2005

Работа выполнена на кафедре неорганической химии  
Томского государственного педагогического университета

Научный руководитель: доктор химических наук  
доцент С.В. Ковалева

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
профессор Н.А. Колпакова  
кандидат химических наук  
Н.К. Джабарова

Ведущая организация: Научно-исследовательский  
институт безопасности  
жизнедеятельности РБ (г. Уфа)

Защита состоится « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2005 г. в \_\_\_\_ час. \_\_\_\_ мин. на  
заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехниче-  
ском университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 30, 2 корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Том-  
ского политехнического университета

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Т.М. Гиндуллина

**Актуальность работы.** Сера, сульфиды и полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов находят широкое применение в ряде отраслей современной промышленности и технике. Основными направлениями их использования в цветной металлургии являются технологии обогащения руд и производство сурьмы и ртути, которые извлекают из сульфидно-щелочных растворов. В целлюлозно-бумажной промышленности полисульфиды входят в состав варочных растворов. Полисульфиды применяют для обеззараживания от ртути и других тяжелых металлов, содержащихся в сточных водах и отходящих газах ряда производств. Полисульфиды используют в производстве красителей и полисульфидных каучуков, составляющих основу герметиков.

Сульфиды и сероводород являются компонентами многих природных подземных вод, широко используемых в санаторно-курортном лечении. Вместе с тем указанные соединения в дозах, превышающих ПДК, являются токсичными.

Одним из серосодержащих веществ, широко используемых в качестве комплексообразователя в аналитической практике, является рубеановодородная кислота.

Многочисленные области применения соединений серы и содержание их в природных объектах требуют экспрессных, чувствительных и надежных методов их определения. В связи с этим разработка новых и усовершенствование известных способов их аналитического контроля является актуальной задачей. Наиболее целесообразными с точки зрения чувствительности и экспрессности считаются электрохимические методы, одним из которых является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА).

**Цель и задачи исследования.** Целью работы являлось разработка и совершенствование электрохимических методов определения сульфидсодержащих веществ.

В задачи работы входило:

1. Исследование сульфид- и полисульфид-ионов в водных растворах физико-химическими методами.
2. Нахождение условий формирования устойчивого аналитического сигнала при определении сульфид-ионов на ртутно-пленочном электроде (РПЭ).
3. Разработка электрохимических методов определения состава и концентрации полисульфид-ионов в водных растворах.
4. Разработка вольтамперометрического метода определения рубеановодородной кислоты (РВК).

---

*Выражаю глубокую признательность и благодарность доктору химических наук, профессору Полецуку Олегу Хемовичу за помощь в выполнении диссертационной работы.*

**Научная новизна.** Установлено, что окисление сульфид- и полисульфид-ионов на РПЭ протекает с образованием сульфида ртути при одном и том же потенциале, а соотношение их токов определяет степень полисульфидности, что было использовано при разработке методики их определения.

Установлено, что окисление РВК на РПЭ протекает с образованием сульфида ртути, что было положено в основу ее определения методом ИВА. На основании квантово-химического расчета этой реакции предложен ее механизм.

Показано, что введение гидразина в сульфидсодержащие растворы приводит к повышению их устойчивости за счет уменьшения концентрации кислорода и снижению предела их определения на порядок.

Установлена возможность определения сульфид-ионов методом вольтамперометрии в присутствии избытка тиосульфат-ионов, которые являются электрохимически неактивными в области потенциалов формирования аналитического сигнала.

На основании неэмпирических квантово-химических расчетов в приближении функционала плотности рассчитаны структурные параметры, частоты колебаний ИК-спектров и эффективные заряды на атомах серы, входящих в состав кластерных серосодержащих анионов в газовой фазе и водных растворах. Впервые показано, что с увеличением степени полисульфидности наблюдается тенденция к скручиванию ионов в цепочке атомов серы. Установлено, что вследствие гидратации  $S_n^{2-}$ -ионов происходит уменьшение длин связей и валентных углов между ними. При этом наблюдается смещение электронной плотности от центральных атомов к концевым атомам серы. Для рассчитанных и экспериментально найденных максимумов полос поглощения УФ-спектров полисульфид-ионов, с ростом числа атомов в анионе, наблюдается батохромный сдвиг.

#### **Положения и результаты, выносимые на защиту.**

1. Новые данные по физико-химическим характеристикам сульфид- и полисульфид-ионов в газовой и водной фазах.
2. Условия формирования устойчивого аналитического сигнала при определении сульфид-ионов методом ИВА.
3. Способы определения состава и концентрации полисульфид-ионов методами вольтамперометрического и амперометрического титрования.
4. Способы определения РВК методами вольтамперометрии.

**Практическое значение работы.** Разработана методика определения состава и концентрации  $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-5}$  М полисульфид-ионов методом ИВА и методом амперометрического титрования в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-4}$  М, которые могут быть использованы для анализа сложных полисульфидных систем. Разработан вольтамперометрический метод определения РВК по току ее окисления ( $9 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-4}$  М) и по току восстановления сульфида ртути ( $7 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-4}$  М). Определены условия формирования устойчивого аналитического сигнала при определении  $S^{2-}$ -ионов на РПЭ.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на Международной конференции «IV Сибирская школа молодого ученого» (Томск, 2001); Российской научно-практической конференции «Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы» (Томск, 2001); VII Международной научно-практической конференции «Качество – стратегия XXI века» (Томск, 2002); II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002); III Международный Симпозиум «Контроль и реабилитация окружающей среды» (Томск, 2002); IX Международной научно-практической конференции «Качество – стратегия 21 века» (Томск 2004).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 5 статей, 7 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Работа изложена на 132 страницах, иллюстрирована 59 рисунками и содержит 29 таблиц. Диссертация состоит из введения и 7 глав, включая литературный обзор. Список цитированной литературы содержит 118 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** дан обзор литературных источников по строению и спектральным характеристикам сульфид ( $S^{2-}$ )- и полисульфид ( $S_n^{2-}$ )-ионов в водных растворах и жидком аммиаке.

**В главе второй** проанализированы литературные данные по вольтамперометрическому определению  $S^{2-}$ -,  $S_n^{2-}$ - и тиосульфат ( $S_2O_3^{2-}$ )-ионов.

**В главе третьей** описаны методы и экспериментальная техника, используемые для исследования сульфидсодержащих соединений в водных растворах спектрофотометрическим и электрохимическими методами.

Электрохимическое исследование проводили с использованием компьютеризированного вольтамперометрического анализатора «Волан» с кварцевой трехэлектродной электрохимической ячейкой. Для регистрации вольтамперограмм использовали дифференциально-импульсный режим (амплитуда импульса 50 мВ, длительность импульса 40 мс, скорость развертки 20 мВ/с, скважность – отношение периода к длительности импульса 10, измеряли плотность тока в течение 20 мс в конце импульса и перед началом импульса). Для перемешивания раствора в ячейке и удаления кислорода пропускали азот. Спектрофотометрическое исследование проводили на спектрофотометре Testscan Control UVICON 900. Степень заполнения кюветы составляет 70 %, вместимость 2 см<sup>3</sup>, толщина поглощающего слоя 1 см. Спектры поглощения  $S_n^{2-}$ -ионов регистрировали в диапазоне 200 – 700 нм. Амперометрическое титрование проводили на установке, состоящей из источника тока, вольтметра, амперметра и ячейки с двумя электродами. В качестве рабочего электрода при снятии вольтамперных кривых применяли ртутно-пленочный электрод (РПЭ) на серебряной подложке. Индикаторный РПЭ готовили путем амальгамирования серебряной проволоки диаметром 1,1 мм и длиной 8-9 мм в ртуть. Вспомогательным и электродом сравнения были хлоридсеребряные электроды, заполненные насыщенным раствором KCl, отно-

сительно которого приведены потенциалы в работе. Индикаторными электродами при амперометрическом титровании служили платиновый в виде пластинки с поверхностью 0,3 см<sup>2</sup> или точечный платиновый электрод. Все реактивы, использованные в работе, были квалификации "ос.ч" или «х.ч.». Растворы готовили на трижды дистиллированной воде. Исходный раствор, содержащий сульфид-ионы, готовили из навески Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O.

**Четвертая глава.** В этой главе представлены результаты неэмпирических квантово-химических расчетов S<sub>n</sub><sup>2-</sup>-ионов и полианион-радикалов серы (S<sub>n</sub><sup>-</sup>) в газовой и водной фазах методом функционала плотности B3LYP/6-31G\* с использованием программы GAUSSIAN'98W. На рисунке 1 приведены оптимизированные структуры ионов. Структура иона S<sub>2</sub><sup>2-</sup> линейная, S<sub>3</sub><sup>2-</sup> - угловая и плоская, S<sub>4</sub><sup>2-</sup> -, S<sub>5</sub><sup>2-</sup> - ионы имеют цепочечное неплоское строение. Начиная с S<sub>6</sub><sup>2-</sup>-ионов цепочка закручивается, S<sub>7</sub><sup>2-</sup> - ÷ S<sub>12</sub><sup>2-</sup> - ионы скрученные, неплоские. С увеличением степени полисульфидности, т.е. количества атомов серы в цепочке, наблюдается тенденция к скручиванию цепеобразных ионов. Рассчитанные Малликеновские эффективные заряды на атомах серы в S<sub>n</sub><sup>2-</sup>-ионах показывают, что больший заряд локализуется на концевых атомах цепочки. Расчет геометрических параметров S<sub>n</sub><sup>2-</sup>-ионов в водном растворе и сопоставление с аналогичными параметрами их в газовой фазе показывает, что вследствие гидратации ионов происходит уменьшение длины связи и валентного угла между ними. При этом наблюдается еще большее различие в величинах эффективных зарядов на центральных и концевых атомах серы.

Наряду с S<sub>n</sub><sup>2-</sup>-ионами в растворе могут существовать и S<sub>n</sub><sup>-</sup>-радикалы, для которых были рассчитаны геометрические параметры. Радикалы S<sub>3</sub><sup>-</sup> и S<sub>5</sub><sup>-</sup> представляют собой неплоские цепочки, а S<sub>4</sub><sup>-</sup> - имеет циклическое строение, из чего можно сделать вывод о том, что в случае полианион – радикалов не следует ожидать аддитивности в физико-химических свойствах.

Нами были получены спектры поглощения растворов S<sub>n</sub><sup>2-</sup>-ионов, вторая производная которых приведена на рисунке 2. Полоса поглощения при 240 нм наблюдается для всех полианионов, причем с одинаковой интенсивностью. Измерять спектры поглощения в водных растворах можно от 200 нм. Пероксид водорода в щелочном растворе имеет полосу поглощения 224 нм. Максимум полосы поглощения моносουλфид-ионов, полученный для 2·10<sup>-3</sup>, 2·10<sup>-2</sup> М растворов, составляет 235 нм. Для HS<sup>-</sup> - ионов λ=230 нм, т.е. полоса при 240 нм может быть вызвана этими ионами. Сопоставление остальных полос поглощения с литературными данными дает возможность отнести их к S<sub>2</sub><sup>2-</sup> - S<sub>6</sub><sup>2-</sup> - ионам. Построенная зависимость λ от n (степень полисульфидности), приведенная на рисунке 3 подчиняется уравнению прямой, имеющей вид:

$$\lambda = 239 + 31n \quad (1),$$

коэффициент корреляции равен 0,969. Как видно из рисунка 3, увеличение степени полисульфидности приводит к смещению полосы поглощения в длинноволновую область. Аналогичная зависимость наблюдалась для S<sub>n</sub><sup>2-</sup> - ионов в жидком аммиаке. Рассчитанные нами длины волн полос поглощения

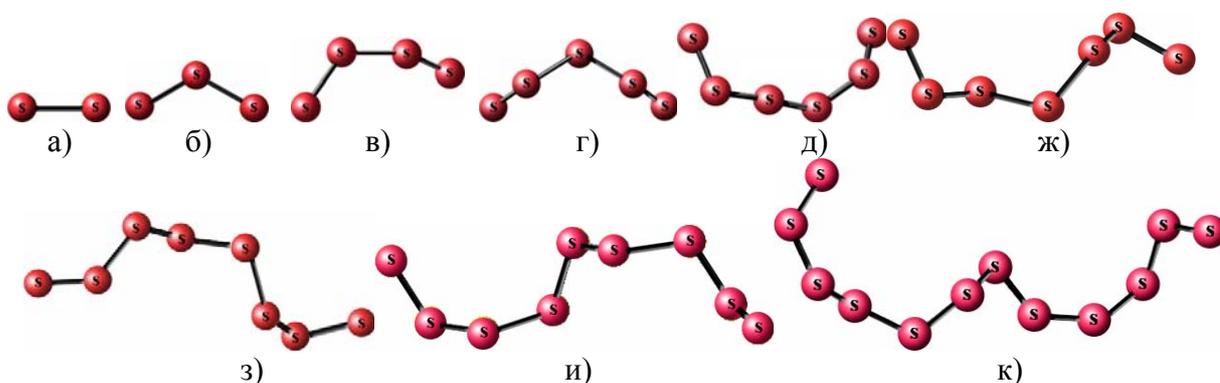


Рис. 1. Строение полисульфид-ионов: а)  $S_2^{2-}$ ; б)  $S_3^{2-}$ ; в)  $S_4^{2-}$ ; г)  $S_5^{2-}$ ; д)  $S_6^{2-}$ ; ж)  $S_7^{2-}$ ; з)  $S_8^{2-}$ ; и)  $S_9^{2-}$ ; к)  $S_{12}^{2-}$ .

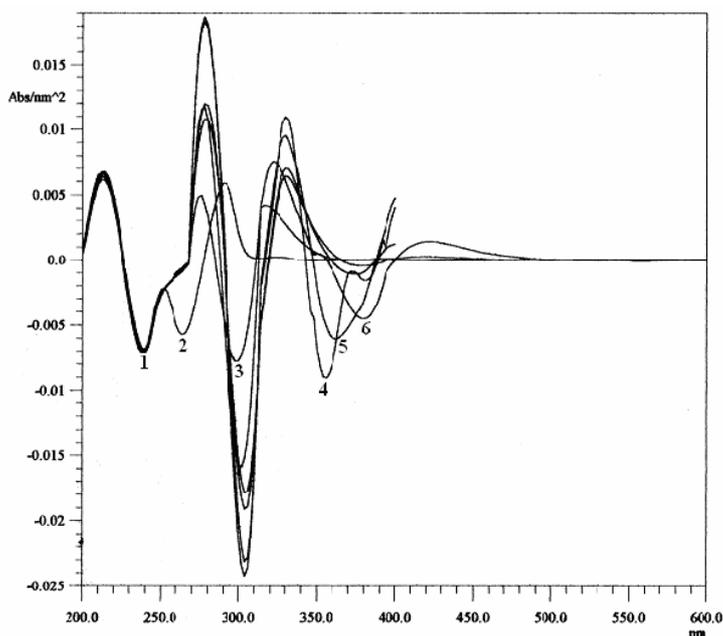


Рис. 2. Спектры поглощения  $S_n^{2-}$ -ионов, полученных окислением  $1 \cdot 10^{-1}$  М  $S^{2-}$ -ионов (10 мл)  $H_2O_2$  (1,35 М), мл: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; 5 – 6; 6 – 9.

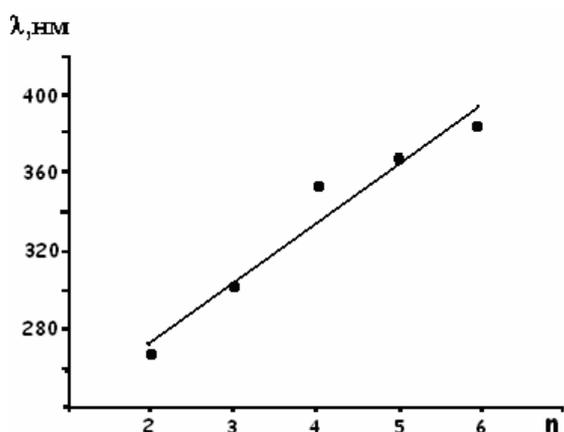


Рис. 3. Зависимость длин волн максимумов поглощения  $S_n^{2-}$ -ионов от степени полисульфидности по экспериментальным данным.

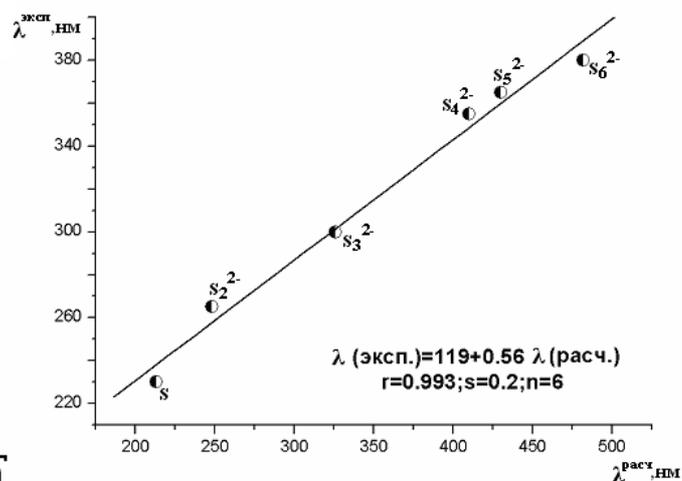


Рис. 4. Корреляционная зависимость между рассчитанными и экспериментальными длинами волн электронного спектра поглощения.

$S_n^{2-}$ -ионов в водном растворе подчиняются такой же зависимости, но не совпадают по своим значениям. Что касается  $S_n^-$ , то для них аддитивности спектральных характеристик с изменением числа атомов серы не наблюдается. На рис. 4 приведена корреляционная зависимость между рассчитанными в водном растворе и экспериментальными значениями длин волн. Видно, что расчет дает хорошее согласие с экспериментальными данными. Анализ рассчитанных электронных переходов указывает на то, что экспериментальные полосы поглощения относятся к  $n \rightarrow \sigma^*$  переходам атомов серы.

Линейная зависимость между длиной волны и степенью полисульфидности для  $S_n^{2-}$ -ионов может быть использована в аналитических целях для определения состава  $S_n^{2-}$ -ионов.

**Пятая глава.** Представлены результаты по электрохимическому поведению элементной серы и взвеси HgS, нахождению условий формирования устойчивого аналитического сигнала при определении  $S^{2-}$ -ионов на РПЭ на серебряной подложке, данные по устойчивости  $S^{2-}$ -ионов, рассмотрено влияние  $S_2O_3^{2-}$ -ионов и гидразина на аналитический сигнал  $S^{2-}$ -ионов.

**Электрохимическое поведение элементной серы и сульфида ртути на РПЭ.** Для определения области потенциалов пика тока восстановления HgS, являющегося аналитическим сигналом при определении  $S^{2-}$ -ионов методом ИВА, было исследовано электрохимическое поведение взвеси HgS на РПЭ. Сульфид ртути существует в двух модификациях  $\alpha$  (красной) – киновари и  $\beta$  (черной) – метациннабарита. В процессе окисления  $S^{2-}$ - и  $S_n^{2-}$ -ионов на ртутном электроде в 1 М NaOH образуется  $\beta$  – модификация HgS, что было доказано проведением электролиза сульфида натрия на ртутном макрокатоде. Поэтому нами для исследования была взята эта модификация.

На рисунке 5 представлены вольтамперные кривые, полученные при катодной (а) и анодной (б) поляризации РПЭ в 1 М NaOH, содержащим взвесь HgS со степенью измельчения 0,01 мм. Аналогичные кривые получены в 1 М  $Na_2SO_4$ . На катодных так и на анодных участках вольтамперных кривых независимо от природы фонового электролита регистрируется по одному пику с потенциалами пиков: для катодных участков  $-0,82 \pm 0,03$  В и  $-0,80 \pm 0,01$  В и для анодных участков  $-0,79 \pm 0,01$  В и  $-0,78 \pm 0,01$  В в 1 М NaOH и в 1 М  $Na_2SO_4$  соответственно.

Из диаграммы E – pH для системы сера – вода следует, что сера в степени окисления –2 в растворах NaOH и  $Na_2SO_4$  существует преимущественно в виде  $S^{2-}$ - и гидросульфид ( $HS^-$ )-ионов соответственно. Восстановление HgS в указанных электролитах протекает по реакциям:



Рассчитанные стандартные потенциалы реакций (2) и (3) по уравнениям для электродов второго рода:

$$E^0_{HgS/Hg,S^{2-}} = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + 0,0295 \lg PP_{HgS} \quad (4),$$

$$E^0_{HgS/Hg,HS^-} = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + 0,0295 \lg PP_{HgS} - 0,0295 \lg K_2 \quad (5),$$

где  $K_2$  – вторая константа ионизации  $H_2S$ , которые хорошо согласуются с экспериментально полученными величинами.

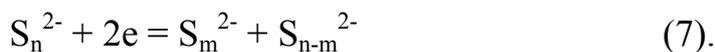
Наличие пиков тока при анодной поляризации РПЭ в присутствии взвеси HgS связано с тем, что запись вольтамперных кривых проводили с потенциала -1,0 В, то есть в области потенциалов протекания реакций (2) и (3), в результате чего в предэлектродном слое накапливаются S<sup>2-</sup>- или HS<sup>-</sup>-ионы. При анодной поляризации РПЭ указанные ионы окисляются по реакциям (2) и (3) в обратном направлении.

При разработке метода определения S<sup>2-</sup>-ионов на поверхности ртутного электрода, модифицированного пленкой HgS, возможно окисление указанных ионов с образованием элементарной серы. Осаждение элементарной серы на электроде, покрытом пленкой HgS, может приводить к его блокировке, с одной стороны, и образованию полианионов серы при взаимодействии S<sup>2-</sup>-ионов и серы, с другой стороны. Для исследования была использована ромбическая сера, электрическое сопротивление которой составляет 2·10<sup>15</sup> Ом·см. Высокое электрическое сопротивление серы говорит о том, что в элементарном виде она не может быть электрохимически восстановлена. Однако использование ртутного электрода приводит к тому, что при контакте с электродом сера реагирует с ртутью с образованием HgS.

При катодной поляризации РПЭ в 1 М NaOH, содержащим взвесь элементарной серы, на вольтамперной кривой регистрируется хорошо выраженный пик с потенциалом пика -0,83 ± 0,01 В, соответствующий восстановлению HgS по реакции (2) (рис. 6). Потенциал указанного пика совпадает с потенциалом пика восстановления взвеси HgS, что подтверждает вывод о химическом взаимодействии серы с ртутью. Добавление к взвеси элементарной серы взвеси HgS приводит к увеличению пика тока. Как видно из рисунка 6, повторная поляризация электрода приводит к появлению нового пика при потенциалах -0,76 ± 0,01 В и к последующему росту этого пика и пика восстановления HgS. Наличие нового пика можно объяснить появлением в исследуемом растворе новых электрохимически активных частиц. Мы полагаем, что этими частицами являются S<sub>n</sub><sup>2-</sup>-ионы, образование которых происходит в результате взаимодействия S<sup>2-</sup>-ионов, являющихся продуктами восстановления HgS, с элементарной серой по реакции:



Накопление S<sub>n</sub><sup>2-</sup>-ионов в приэлектродном слое приводит к их восстановлению по реакции:



**Определение S<sup>2-</sup>-ионов методом вольтамперметрии.** Окисление S<sup>2-</sup>-ионов на РПЭ протекает по реакции:



Для 1×10<sup>-5</sup>–1×10<sup>-4</sup> М S<sup>2-</sup> на вольтамперограмме в интервале -1,0...-0,4 В наблюдается один пик окисления при -0,79...-0,80 В (рис.7,а). При повышении концентрации S<sup>2-</sup> до 2×10<sup>-4</sup> М появляется небольшой пик при -0,74 В (рис.7,б). Поскольку при этом нарушается пропорциональность между высотой пика при -0,79...-0,80 В и концентрацией S<sup>2-</sup>, оптимальный интервал концентраций составляет 1×10<sup>-5</sup>–1×10<sup>-4</sup> М S<sup>2-</sup>. Следует отметить, что при

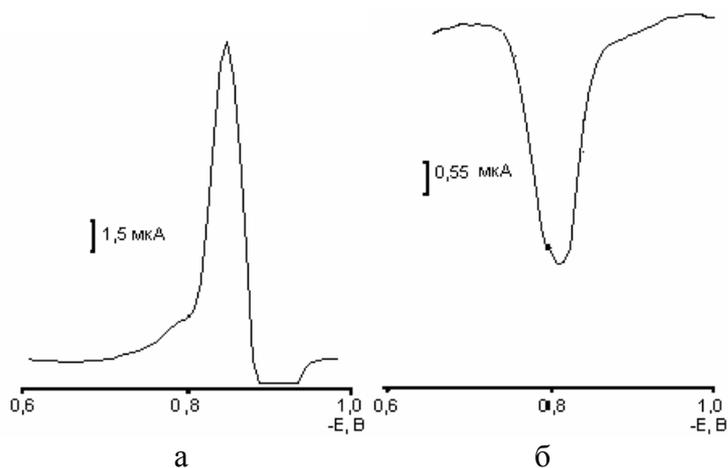


Рис. 5. Вольтамперные кривые катодной (а) и анодной (б) поляризации РПЭ в 1 М NaOH, содержащим взвесь сульфида ртути (5 мг).

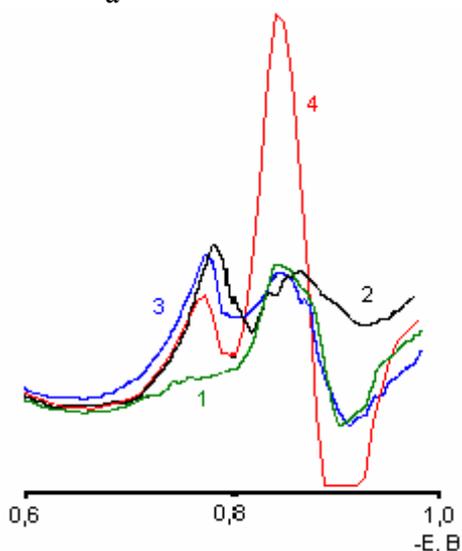


Рис. 6. Катодные участки вольтамперных кривых РПЭ в 1 М NaOH, содержащим взвесь элементарной серы (5 мг): 1 – первичная поляризация электрода; 2 – 4 – повторная поляризация.

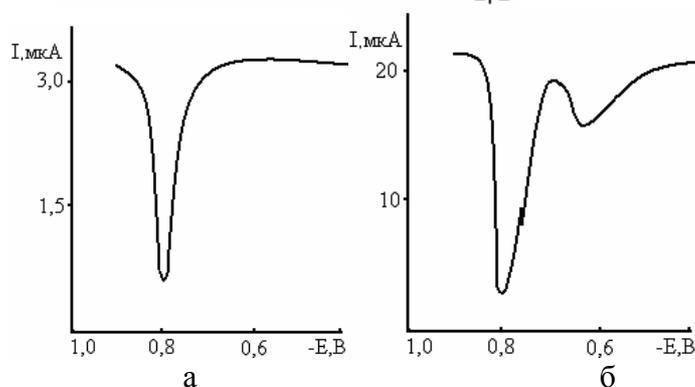


Рис. 7. Вольтамперограммы окисления  $S^{2-}$ -ионов на РПЭ в 1М NaOH при  $c(S^{2-})$ , М: а -  $4 \cdot 10^{-5}$ , б -  $2 \cdot 10^{-4}$ .

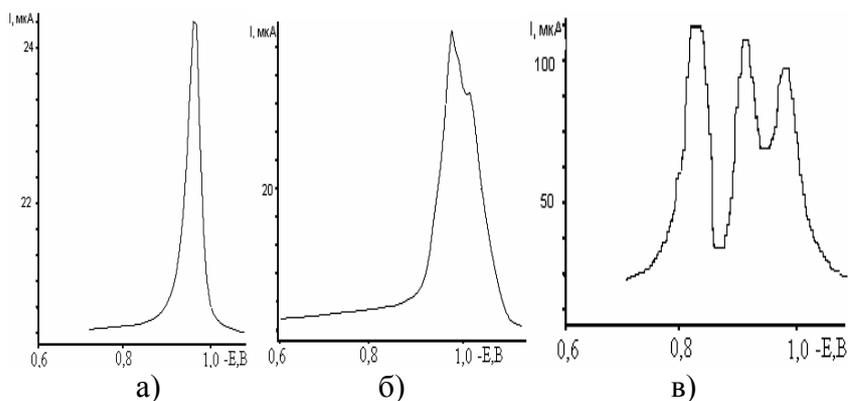


Рис.8. Вольтамперограммы восстановления HgS на РПЭ в 1М NaOH, содержащим  $S^{2-}$ , М: а-  $2 \times 10^{-4}$ ; б-  $8 \times 10^{-4}$ ; в-  $8 \times 10^{-3}$ .

концентрации  $S^{2-}$   $1 \times 10^{-5}$  и  $2 \times 10^{-5}$  М повторная съемка вольтамперограммы на одном и том же электроде приводит к снижению высоты пика, который при снятии пятой кривой не регистрируется. Уравнение градуировочного графика для определения  $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$  М  $S^{2-}$  описывается уравнением  $y = 0,72x$ , где  $y$  – ток окисления  $S^{2-}$ ,  $x$  – концентрация  $S^{2-}$ , ( $r = 0,995$ ).

При потенциалах более положительных, чем потенциал пика окисления  $S^{2-}$  по реакции (8), происходит накопление HgS в поверхностном слое РПЭ, с образованием амальгамы. При катодной поляризации РПЭ происходит восстановление HgS из амальгамы по реакции (2). В интервале  $2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-4}$  М  $S^{2-}$  в 1 М растворе NaOH на катодном участке вольтамперограммы от -0,4 до -1,0 В регистрируется один пик восстановления HgS при -0,76...-0,96 В (рис.8,а), соответствующий реакции (2). С повышением концентрации  $S^{2-}$  от  $4 \times 10^{-4}$  до  $8 \times 10^{-4}$  М сначала пик восстановления HgS раздваивается (рис.8,б), а затем происходит разрешение пиков, второй из которых регистрируется при -1,04 В. При концентрациях  $S^{2-}$   $1 \times 10^{-3} - 8 \times 10^{-3}$  наблюдается еще один пик при -0,88...-0,89 В, предшествующий основному пику (рис.8,в). Считаем, что раздвоение аналитического сигнала при концентрации  $S^{2-}$ -ионов выше  $4 \times 10^{-4}$  М связано с появлением на поверхности индикаторного электрода фазовой пленки HgS. Появление третьего пика при -0,88...-0,89 В обусловлено восстановлением  $S_n^{2-}$ -ионов, которые образуются при окислении  $S^{2-}$ -ионов с образованием элементной серы, которая далее при взаимодействии с  $S^{2-}$ -ионами дает  $S_n^{2-}$ -ионы. Для  $(2 - 8) \times 10^{-6}$  М  $S^{2-}$  наибольшая высота пиков получена при первичной съемке вольтамперограмм, на последующих вольтамперограммах (2 – 5) высота пика снижается вплоть до полного его исчезновения. Однако при каждой съемке вольтамперограммы между током и концентрацией  $S^{2-}$  в растворе наблюдается прямолинейная зависимость. Градуировочный график для определения сульфид-ионов  $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$  М описывается уравнением  $y = 7,8x$ , где  $y$  – ток восстановления HgS,  $x$  – концентрация  $S^{2-}$ , ( $r = 1,007$ ).

Использование в качестве аналитического сигнала тока восстановления HgS имеет преимущество по сравнению с током окисления  $S^{2-}$ , поскольку он на порядок выше тока окисления из-за концентрирования ионов в виде HgS в фазе ртути РПЭ. Нижняя граница определяемых концентраций по току восстановления  $2 \times 10^{-6}$  М, а по току окисления  $1 \times 10^{-5}$  М. В табл. 1 приведены результаты определения  $S^{2-}$  по реакции восстановления HgS методом "введено-найденно". При раздвоении пика восстановления HgS и появлении дополнительного пика перед основным происходит уменьшение аналитического сигнала и одновременно увеличиваются высоты дополнительных пиков. Эксперименты показали, что в качестве аналитического сигнала следует использовать ток пика при -0,76...-0,96 В, отвечающий реакции (2).

Установлены оптимальные условия накопления HgS на поверхности РПЭ. На рис. 9 представлена зависимость тока восстановления HgS от потенциала накопления при  $t_n = 60$  с и  $c(S^{2-}) = 4 \times 10^{-5}$  М, из которой видно, что концентрирование  $S^{2-}$  в виде HgS можно проводить при -0,3...-0,6 В. При смеще-

нии потенциала накопления в катодную область высота пика уменьшается. Для исследуемого интервала концентраций  $S^{2-}$  найдено, что оптимальное время накопления составляет 30-60 с. Уравнение градуировочного графика для интервала  $1 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-5}$  М  $S^{2-}$  после накопления при -0,5 В в течение 60 с имеет вид  $y = 15,3x$ , где  $y$  – ток восстановления HgS,  $x$  – концентрация  $S^{2-}$ , ( $r = 0,991$ ). Токи восстановления HgS с использованием указанного режима накопления примерно в два раза больше, чем без накопления. Для растворов  $1 \times 10^{-4}$  М  $S^{2-}$  накопление проводить нецелесообразно, так как основной пик, являющийся аналитическим сигналом, раздваивается и нарушается линейность градуировочного графика.

Исследовано влияние концентрации NaOH на величину аналитического сигнала. Установлено, что максимальный ток пика наблюдается в 0,5 М растворе NaOH, при изменении концентрации NaOH до 0,1 М и 1 М он незначительно снижается. При повышении концентрации NaOH до 3 М аналитический сигнал снижается примерно в 6 раз, поэтому для аналитических целей рекомендован 0,1...1,0 М фоновый электролит.

Возможно определение  $S^{2-}$  и на фоне  $Na_2SO_4$ . На катодных участках вольтамперограмм для  $1 \times 10^{-5}$  М  $S^{2-}$  без накопления и с накоплением ( $t_n = 60$  с,  $E_n = -0,5$  В), а для  $2 \times 10^{-4}$  М  $S^{2-}$  (без накопления) на фоне 1 М раствора  $Na_2SO_4$  наблюдается один пик при -0,70 В и -0,78 В соответственно. Прямолинейная зависимость между величиной тока и концентрацией наблюдается в интервале  $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$  М  $S^{2-}$ .

**Устойчивость разбавленных растворов  $S^{2-}$  в 1 М растворе NaOH** в присутствии кислорода воздуха изучена методом инверсионной вольтамперометрии для  $1 \times 10^{-5}$ ,  $4 \times 10^{-5}$ ,  $2 \times 10^{-4}$  М  $S^{2-}$ . Вольтамперограммы восстановления HgS, образующегося при окислении  $S^{2-}$  на РПЭ, регистрировали сначала через каждый час в течение 4 ч, а затем через сутки в течение 8 суток. Через 4 часа концентрация  $S^{2-}$  в  $1 \times 10^{-5}$  и  $4 \times 10^{-5}$  М растворах уменьшается соответственно в 1,9 и 1,7 раза; в растворе  $2 \times 10^{-4}$  М  $S^{2-}$  концентрация остается практически неизменной. При длительном хранении серосодержащих растворов с указанными выше концентрациями при доступе кислорода воздуха концентрация  $S^{2-}$  снижается экспоненциально и на седьмые сутки становится менее нижнего предела обнаружения  $S^{2-}$ .

Эксперименты показали, что сульфиднощелочные растворы, применяемые в аналитической практике, должны быть свежеприготовленными. Одним из способов предотвращения окисления  $S^{2-}$  кислородом воздуха - это введение веществ, взаимодействующих с кислородом воздуха и электрохимически неактивных при потенциалах регистрации аналитического сигнала.

**Определение  $S^{2-}$ -ионов в присутствии  $S_2O_3^{2-}$ -ионов.** На практике сульфиднощелочные растворы наряду с  $S^{2-}$ - и  $S_n^{2-}$ -ионами могут содержать  $S_2O_3^{2-}$ -ионы. В связи с этим мы поставили серию экспериментов по определению  $S^{2-}$ -ионов в присутствии  $S_2O_3^{2-}$ -ионов. Установлено, что  $S_2O_3^{2-}$ -ионы являются электрохимически неактивными в исследуемой области потенциалов даже при соотношении  $c(S^{2-}):c(S_2O_3^{2-}) = 1:1000$  и не оказывают влияния

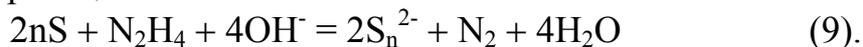
на величину аналитического сигнала.

**Определение  $S^{2-}$ -ионов в присутствии гидразина.** При введении в раствор, содержащий  $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5}$  М  $S^{2-}$ -ионы  $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$  М гидразина ток восстановления HgS возрастает более, чем на порядок. Добавка гидразина к исследуемому раствору позволяет снизить нижнюю границу определяемых концентраций до  $1 \cdot 10^{-7}$  М без накопления и до  $1 \cdot 10^{-8}$  М с накоплением. Изучена зависимость тока восстановления HgS в растворах, содержащих  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  М  $S^{2-}$ -ионов и  $1 \cdot 10^{-4}$  М гидразина, от времени хранения растворов. Полученные зависимости носят экспоненциальный характер, как и в случае растворов, не содержащих гидразина. Отличие состоит в том, что в гидразинсодержащих растворах аналитический сигнал падает до нуля на 15 – 16 сутки.

**Определение  $S^{2-}$ -ионов методом амперометрического титрования.** Определение  $S^{2-}$ -ионов в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$  М методом амперометрического титрования возможно в области рН 7 - 11.

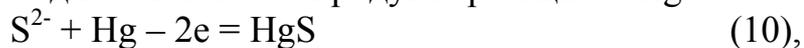
**В шестой главе** предложены вольтамперометрический и амперометрический методы определения состава и концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов в щелочных растворах.

**Определение состава и концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов методом ИВА.** Полисульфиды получали восстановлением элементарной серы гидразином в щелочном растворе по реакции:



Полисульфидные растворы с концентрацией  $n \cdot 10^{-2}$  М  $S_n^{2-}$ -ионов готовили следующим образом. В 10 мл 5 М раствора NaOH растворяли 15 мг  $N_2H_6SO_4$ , затем добавляли 3,2 – 6,4 мг ромбической серы и выдерживали раствор при температуре  $90^{\circ}C$  в течение 15 минут. Растворы с меньшей концентрацией  $S_n^{2-}$ -ионов готовили последовательным разбавлением фоновым электролитом. Восстановления  $S_n^{2-}$ -ионов до  $S^{2-}$ -ионов проводили гранулированным алюминием или амальгамой натрия.

Установлено, что окисление  $S^{2-}$ -,  $S_n^{2-}$ -ионов на РПЭ протекает с регистрацией одного пика при одних и тех же потенциалах  $-0,75 \div -0,79$  В и сопровождается образованием одного и того же продукта реакции – HgS:



На рисунке 10 представлены вольтамперные кривые окисления  $S^{2-}$ - ( $2 \cdot 10^{-4}$  М) и  $S_n^{2-}$ -ионов в 1 М NaOH на РПЭ.

Степень полисульфидности и концентрацию  $S_n^{2-}$ -ионов определяли из соотношения токов окисления  $S^{2-}$ - и  $S_n^{2-}$ -ионов. Восстановление  $S_n^{2-}$ -ионов в  $S^{2-}$ - ионы протекает по реакции:



согласно которой концентрация  $S^{2-}$ -ионов возрастает в  $n$  раз, если объем раствора остается неизменным.

Из уравнений (10) – (12) определяли степень полисульфидности:

$$n = I(S^{2-}) / I(S_n^{2-}) \quad (13),$$

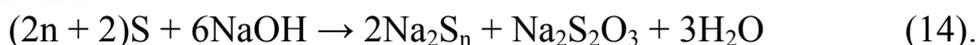
Затем определяли концентрацию  $S^{2-}$ -ионов методом добавок и рассчитывали концентрацию  $S_n^{2-}$ -ионов, которая в  $n$  раз меньше, чем  $S^{2-}$ -ионов.

Накопление на поверхности РПЭ HgS при анодном окислении  $S^{2-}$ - и  $S_n^{2-}$ -ионов позволяет использовать метод инверсионной вольтамперометрии для определения степени полисульфидности и концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов по току восстановления HgS.

На рисунке 11 представлены вольтамперные кривые восстановления HgS, полученного при окислении  $S^{2-}$ - и  $S_n^{2-}$ -ионов. Как видно из рисунка 11, потенциалы пиков восстановления HgS в растворе, содержащем  $S^{2-}$ - и  $S_n^{2-}$ -ионы, совпадают и находятся в пределах  $-0,78 \div -0,81$  В. Как и в случае анодных процессов, соотношение токов восстановления HgS, полученного на электроде при окислении  $S^{2-}$ - и  $S_n^{2-}$ -ионов, дает степень полисульфидности, так как содержание HgS на поверхности электрода определяется концентрацией аниона в растворе. Используя степень полисульфидности и установленную концентрацию  $S^{2-}$ -ионов определяем концентрацию  $S_n^{2-}$ -ионов.

В таблице 2 приведены результаты определения степени полисульфидности и концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов по пикам восстановления HgS, а также масса введенной и экспериментально найденной серы, из которой получены полианионы. Приведенные в таблице данные находятся в хорошем согласии. В виду сложности полисульфидных систем в водных растворах, определяемой наличием нескольких одновременно присутствующих полиформ, реально определяемая степень полисульфидности является среднестатистической величиной.

**Определение  $S_n^{2-}$ -ионов, образующихся в результате диспропорционирования серы в щелочных растворах.** Реакция диспропорционирования элементарной серы в растворах гидроксидов щелочных металлов протекает по уравнению:



Согласно (14) одновременно с  $S^{2-}$ - или  $S_n^{2-}$ -ионами образуются  $S_2O_3^{2-}$ -ионы. Предварительными опытами установлено, что  $S_2O_3^{2-}$ -ионы не восстанавливаются алюминием в условиях проведения эксперимента и являются электрохимически неактивными в исследуемой области потенциалов. В связи с этим возможно определение концентрации и степени полисульфидности  $S_n^{2-}$ -ионов, образующихся по реакции (14) методом вольтамперометрии.

Для исследования нами были взяты навески ромбической серы массой 3,2 – 6,4 мг. Растворение проводили в 10 мл 5 М раствора NaOH при кипячении в течение 15 минут. Полученный раствор, содержащий  $n \cdot 10^{-2}$  М  $S_n^{2-}$ -ионов, разбавляли фоновым электролитом до концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов  $n \cdot 10^{-5}$  М.

Восстановление  $S_n^{2-}$ -ионов до  $S^{2-}$ -ионов проводили гранулированным алюминием. Определение  $S_n^{2-}$ -ионов проводили по току восстановления HgS. Результаты определения степени полисульфидности, концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов и материальный баланс по элементарной сере представлены в таблице 3, из которой видно, что массы введенной и найденной элементарной серы

Таблица 1. Результаты определения сульфид-ионов по реакции восстановления сульфида ртути ( $P = 0,95, n = 5$ )

Введено $c \cdot 10^5, M$	Найдено $c \cdot 10^5, M$	$s_r$
1,0	$1,2 \pm 0,2$	0,06
2,0	$2,1 \pm 0,1$	0,04
4,0	$3,9 \pm 0,1$	0,07
6,0	$6,1 \pm 0,1$	0,02
8,0	$8,0 \pm 0,2$	0,01

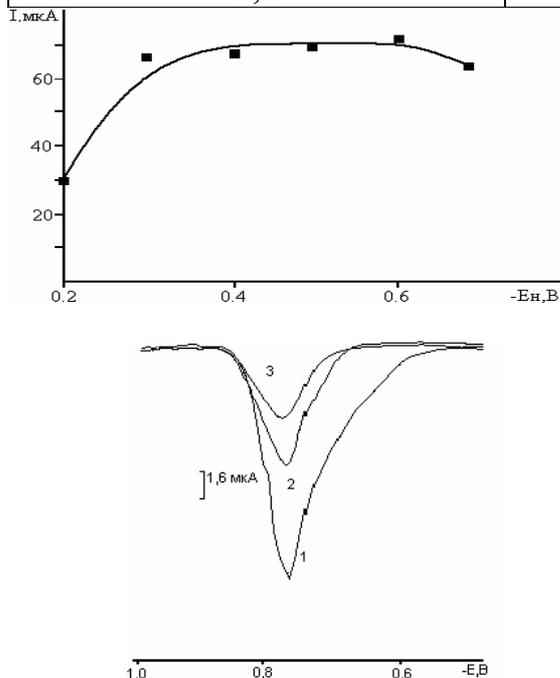


Рис. 10. Вольтамперные кривые окисления сульфид- и полисульфид-ионов в 1 М NaOH на РПЭ, М: 1-  $c(S^{2-}) = 2 \cdot 10^{-4}$ ; 2 -  $c(S_2^{2-}) = 1 \cdot 10^{-4}$ ; 3 -  $c(S_4^{2-}) = 0,5 \cdot 10^{-4}$

Рис. 9. Зависимость величины тока восстановления сульфида ртути от потенциала накопления,  $t_n = 60$  с,  $c_{\text{сул.}} = 4 \cdot 10^{-5}$  М.

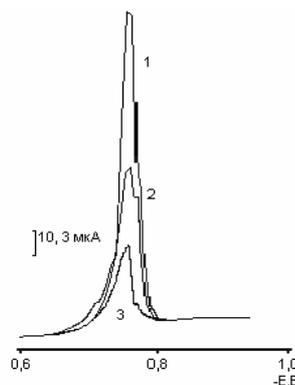


Рис. 11. Вольтамперные кривые восстановления сульфида ртути, полученного при окислении сульфид- и полисульфид-ионов в 1 М NaOH на РПЭ, М: 1-  $c(S^{2-}) = 2 \cdot 10^{-4}$ ; 2 -  $c(S_2^{2-}) = 1 \cdot 10^{-4}$ ; 3 -  $c(S_4^{2-}) = 0,5 \cdot 10^{-4}$ .

Таблица 2. Результаты определения степени полисульфидности ( $n$ ), концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов и массы элементарной серы.

Введено $m(S), \text{мг}$	$n$	$c(S^{2-}) \times 10^4, M$	$c(S_n^{2-}) \times 10^5, M$	$c(S) \times 10^4, M$	Найдено $m(S), \text{мг}$	$s_r$	Доверительный интервал
3,2	2,4	2,1	8,8	2,1	3,4	0,1	$3,2 \pm 0,1$
		2,0	8,3	2,0	3,2		
		2,3	9,6	2,3	3,0		
4,8	4,9	3,3	5,7	3,3	5,1	0,2	$4,8 \pm 0,2$
		3,0	6,1	3,0	4,8		
		2,7	4,5	2,7	4,7		
6,4	6,0	3,8	6,3	3,8	6,2	0,1	$6,4 \pm 0,1$
		4,0	6,7	4,0	6,4		
		4,3	6,2	4,3	6,3		

находятся в хорошем согласии, на основании чего сделан вывод, что предлагаемый метод определения состава и концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов может быть использован при исследовании процессов диспропорционирования серы в щелочных электролитах.

**Определение  $S_n^{2-}$ -ионов, образующихся в результате окисления  $S^{2-}$ -ионов пероксидом водорода.** Окисление  $S^{2-}$ -ионов в  $S_n^{2-}$ -ионы протекает по уравнению:



При постоянной концентрации  $S^{2-}$ -ионов форма образующегося  $S_n^{2-}$ -иона будет определяться концентрацией и объемом добавленного раствора пероксида водорода, а также временем перемешивания раствора. Предварительными опытами установлено, что соотношение концентраций  $S^{2-}$ -ионов и пероксида водорода должно быть 1 : 100, что связано с кинетическими затруднениями протекания реакции.

В таблице 3 приведены результаты определений степени полисульфидности и концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов. Введенная концентрация  $S_n^{2-}$ -ионов была рассчитана из исходной концентрации  $S^{2-}$ -ионов после определения степени полисульфидности. Концентрацию  $S_n^{2-}$ -ионов, приведенную в колонке «найденно», определяли по пикам восстановления HgS. Как видно из таблицы 3, полученные результаты свидетельствуют о хорошей сходимости введенных и найденных концентраций  $S_n^{2-}$ -ионов. Нижняя граница определяемых концентраций  $S_n^{2-}$ -ионов составляет  $1 \cdot 10^{-5}$  М.

**Определение  $S_n^{2-}$ -ионов методом амперометрического титрования.** Для получения  $S_n^{2-}$ -ионов в качестве окислителя использовали  $H_2O_2$ . Реакция между  $S_n^{2-}$ -ионами и йодом протекает по уравнению:



Для определения степени полисульфидности (n) проводим следующие вычисления:

1. Общий объем раствора с учетом разбавления:

$$V_{\text{общ}} = V_{Na_2S} + V_{H_2O_2} \quad (17).$$

2. Концентрация  $S^{2-}$ -ионов с учетом разбавления:

$$c_1 = c_{Na_2S_{\text{исх}}} \cdot V_{Na_2S_{\text{исх}}} / V_{\text{общ}} \quad (18).$$

3. Концентрация  $S_n^{2-}$ -ионов по кривой амперометрического титрования:

$$c_2 = c(1/2 I_2) \cdot V(I_2) \cdot f_{\text{экв}} / V_{Na_2S_n} \quad (19),$$

где  $V_{Na_2S_n}$  – объем  $S_n^{2-}$ -ионов, взятый на титрование;

$f_{\text{экв}}$  – фактор эквивалентности  $S_n^{2-}$ -ионов, равный  $1/2$ .

4. Степень полисульфидности:

$$n = c_1/c_2 \quad (20).$$

Результаты опытов по амперометрическому титрованию  $S_n^{2-}$ -ионов в зависимости от объема  $H_2O_2$  и времени перемешивания даны на рисунке 12, из которого следует, что выбранные нами условия позволяют получить  $S_n^{2-}$ -ионы различного состава и повысить их устойчивость. Зависимости степени

Таблица 3.

Результаты определения степени полисульфидности ( $n$ ) и концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов и массы элементарной серы.

Введено $m(S)$ , мг	$n$	$c(S^{2-}) \times 10^4$ , М	$c(S_n^{2-}) \times 10^5$ , М	$c(S) \times 10^4$ , М	Найдено $m(S)$ , мг	$S_r$	Доверительный интервал
3,2	3,4	1,5	4,3	1,9	3,1	0,1	3,2±0,1
		1,5	4,5	2,0	3,3		
		1,6	4,8	2,1	3,2		
4,8	4,7	2,3	4,9	2,8	4,5	0,3	4,8±0,2
		2,4	5,2	3,0	4,8		
		2,6	5,6	3,2	5,1		
6,4	7,5	3,4	4,5	3,8	6,0	0,4	6,4±0,3
		3,5	4,7	4,0	6,4		
		3,8	5,1	4,3	6,8		

Таблица 4.

Результаты определения степени полисульфидности и концентрации полисульфид-ионов по пикам восстановления сульфида ртути ( $V_{\text{пер}} = 5$  мл,  $V_{\text{суль}} = 10$  мл,  $c_{\text{пер}} = 1,3 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{суль}} = 2 \cdot 10^{-4}$  М).

Анион	$n_{\text{эксп}}$	$c(S_n^{2-})$ , М		$S_r$	Доверительный интервал
		введено	найдено		
$S_2^{2-}$	2,0 ± 0,2	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$(0,90 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$
		$1,00 \cdot 10^{-4}$	$0,90 \cdot 10^{-4}$		
		$1,00 \cdot 10^{-4}$	$0,85 \cdot 10^{-4}$		
$S_3^{2-}$	3,0 ± 0,1	$0,67 \cdot 10^{-4}$	$0,65 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$(0,62 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$
		$0,67 \cdot 10^{-4}$	$0,60 \cdot 10^{-4}$		
		$0,67 \cdot 10^{-4}$	$0,70 \cdot 10^{-4}$		
$S_4^{2-}$	4,0 ± 0,1	$0,50 \cdot 10^{-4}$	$0,55 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$(0,53 \pm 0,16) \cdot 10^{-4}$
		$0,50 \cdot 10^{-4}$	$0,60 \cdot 10^{-4}$		
		$0,50 \cdot 10^{-4}$	$0,45 \cdot 10^{-4}$		
$S_5^{2-}$	5,0 ± 0,2	$0,40 \cdot 10^{-4}$	$0,45 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$(0,45 \pm 0,16) \cdot 10^{-4}$
		$0,40 \cdot 10^{-4}$	$0,50 \cdot 10^{-4}$		
		$0,40 \cdot 10^{-4}$	$0,40 \cdot 10^{-4}$		
$S_6^{2-}$	6,0 ± 0,3	$0,33 \cdot 10^{-4}$	$0,36 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$(0,35 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$
		$0,33 \cdot 10^{-4}$	$0,40 \cdot 10^{-4}$		
		$0,33 \cdot 10^{-4}$	$0,30 \cdot 10^{-4}$		

Таблица 5.

Результаты рассчитанного по формуле (13) времени, необходимого для получения  $S_n^{2-}$ -ионов с целочисленными значениями  $n$ , а также найденные экспериментально величины  $n$ .

Значение $n$	Время протекания реакции, рассчитанное по (13), мин	Экспериментальное значение $n$
2	10,9	2,0 ± 0,1
3	18,9	3,0 ± 0,2
4	24,6	4,0 ± 0,1
5	29,0	5,0 ± 0,3
6	32,6	6,0 ± 0,3

полисульфидности от времени протекания реакции носят экспоненциальный характер и могут быть описаны уравнением:

$$y = ae^{bx} \quad (21),$$

где  $y$  – степень полисульфидности,  $x$  – время протекания реакции. Используя программу Sigma Plot5 можно определить коэффициенты  $a$  и  $b$  для конкретных условий протекания реакций. Затем, подставив в уравнение (21) точные значения степени полисульфидности 2 – 6, определить время протекания реакции для образования той или иной формы, что и было проведено практически. В таблице 5 приведено рассчитанное по формуле (21) время, необходимое для получения  $S_n^{2-}$ -ионов с целочисленными значениями  $n$ , а также экспериментально найденные величины  $n$ , которые свидетельствуют о хорошей сходимости теоретически рассчитанных и экспериментально полученных значений  $n$ , а значит об эффективности предлагаемой методики для определения  $n$  и концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов. Стабильные результаты по определению  $S_n^{2-}$ -ионов были получены в растворах  $1 \cdot 10^{-2}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  М.

**В седьмой главе.** Предложены методы вольтамперометрического определения РВК на РПЭ, в основе которых лежат реакции окисления РВК или восстановления HgS, являющегося продуктом окисления РВК.

Вольтамперограммы окисления РВК в интервале концентраций  $9 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-3}$  М регистрировали от -1,0 до -0,4 В. При концентрации РВК от  $9 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$  М на ДИВ наблюдается один пик тока с потенциалом  $-0,70 \div -0,80$  В (рис. 13а). При дальнейшем повышении концентрации до  $3 \cdot 10^{-4}$  М появляется второй небольшой пик при  $-0,70 \div -0,72$  В (рис. 13б), нарушающий пропорциональную зависимость между высотой первого пика и концентрацией РВК выше  $3 \cdot 10^{-4}$  М. Поэтому оптимальный интервал концентраций РВК для ее определения составляет  $9 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-4}$  М. Уравнение градуировочного графика для этого интервала концентраций РВК имеет вид  $y = 0,46x$ , где  $y$  – ток окисления РВК,  $x$  – концентрация РВК. Коэффициент корреляции равен 0,999. При повторной съемке вольтамперограмм высота пика остается неизменной. При потенциалах положительнее  $-0,70$  В на поверхности индикаторного электрода накапливается HgS. Образование HgS при окислении РВК доказано опытами по восстановлению взвеси HgS (5 мг), потенциал пика восстановления которого равен  $-0,82 \pm 0,03$  В, что соответствует пику, наблюдаемому при катодной поляризации РПЭ в растворе, содержащем РВК. Добавление  $S^{2-}$ -ионов к РВК увеличивает пик окисления РВК, так как окисление  $S^{2-}$ -ионов с образованием HgS протекает в том же интервале потенциалов, что и окисление РВК. При концентрациях РВК  $5 \cdot 10^{-5} \div 3 \cdot 10^{-4}$  М при регистрации ДИВ, от -0,4 до -1,0 В, наблюдается пик при  $-0,82 \div -0,85$  В (рис. 14а), соответствующий реакции восстановления HgS. При повышении концентрации РВК от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  М пик восстановления HgS раздваивается (рис. 14б) и появляется еще пик при -0,92 В.

Проведенные нами расчеты термодинамической вероятности протекания возможной реакции окисления РВК показали, что в щелочном растворе данная реакция проходит в две стадии. В результате первой стадии (22) обра-

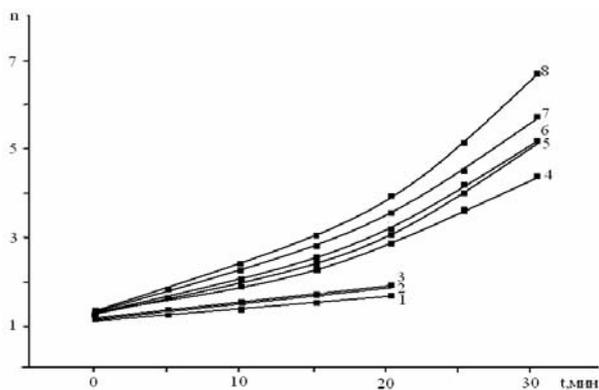


Рис. 12. Зависимость степени полисульфидности от времени протекания реакции для  $c_{\text{сульф.}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $c_{\text{пер.}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ,  $c_{\text{йода}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ н}$ ,  $V_{\text{сульф.}} = 20 \text{ мл}$ ; 1 - 2 мл, 2 - 3мл, 3 - 4 мл, 4 - 6 мл, 5 - 7 мл, 6 - 8мл, 7 - 9 мл, 8 - 10 мл.

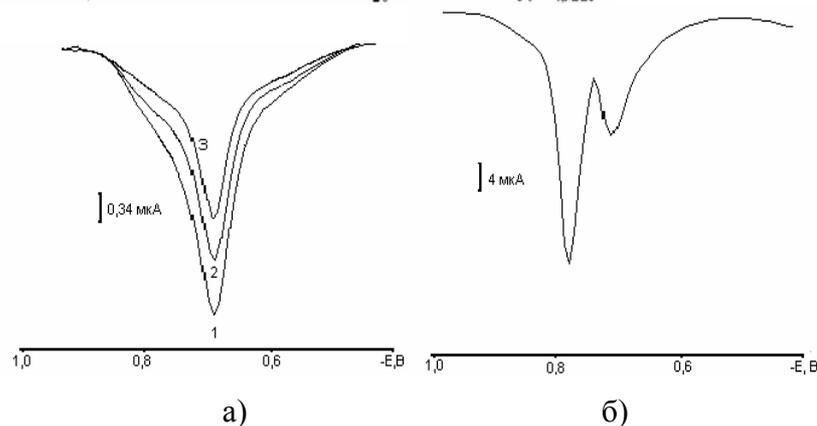


Рис.13. Вольтамперограммы окисления РВК на РПЭ в 1М NaOH при концентрации РВК, М: а- (1) -  $9 \cdot 10^{-5}$ , (2) -  $7 \cdot 10^{-5}$ , (3) -  $5 \cdot 10^{-5}$ ; б-  $5 \cdot 10^{-4}$ .

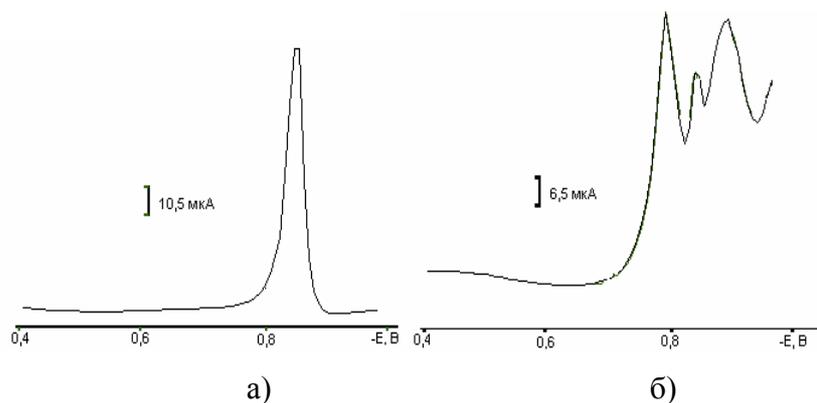


Рис.14. Вольтамперограммы восстановления сульфида ртути на РПЭ в 1М NaOH при концентрации РВК, М: а-  $3 \cdot 10^{-4}$ ; б-  $3 \cdot 10^{-3}$ .

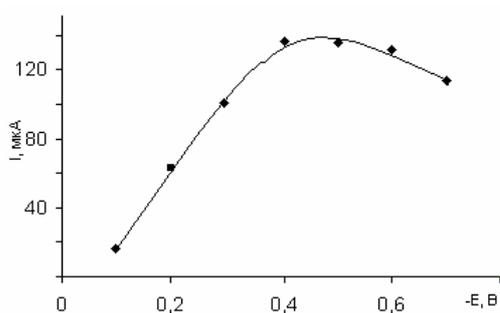


Рис.15. Зависимость величины тока восстановления сульфида ртути: от потенциала накопления (а),  $t_{\text{н}} = 10 \text{ с}$ ,  $c(\text{РВК}) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; от времени накопления,  $c(\text{РВК}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $E_{\text{н}} = -0,6 \text{ В}$  (б).

Таблица 6. Результаты определения рубеановодородной кислоты по току восстановления сульфида ртути ( $P = 0,95$ ,  $n = 5$ ).

Введено $c \cdot 10^5, \text{ M}$	Найдено $c \cdot 10^5, \text{ M}$	$S_f$
3,0	$3,2 \pm 0,2$	0,06
5,0	$5,1 \pm 0,1$	0,04
7,0	$7,9 \pm 0,1$	0,07
9,0	$9,1 \pm 0,1$	0,02
30,0	$30,0 \pm 0,2$	0,01

зуется неустойчивый диимин, который при дальнейшем взаимодействии со щелочным раствором превращается в цианид-анион и воду (23). Если в результате первой реакции изменение энергии Гиббса равно 330 кДж, то в результате второй –778 кДж. Отрицательное изменение энергии Гиббса второй реакции намного превышает положительное изменение энергии Гиббса в результате первой реакции и в целом имеет большое отрицательное значение –448 кДж.



Градуировочный график для интервала концентраций РВК  $3 \cdot 10^{-5} \div 3 \cdot 10^{-4}$  М описывается уравнением  $y = 4,73x$ , где  $y$  – ток восстановления HgS,  $x$  – концентрация РВК ( $r = 0,983$ ). Нижняя граница определяемых концентраций РВК составляет  $5 \cdot 10^{-6}$  М. При повторной съемке вольтамперограммы высота пика остается неизменной. Результаты определения РВК методом "введено - найдено," представлены в таб. 6. Раздвоение пика восстановления HgS и появление дополнительного пика перед основным при повышении концентрации РВК уменьшает высоту основного пика. Экспериментальные данные показали, что в качестве аналитического сигнала следует использовать пик тока при  $-0,82 \div -0,85$  В.

Установлены оптимальные условия накопления. На рис. 15 представлена зависимость тока восстановления HgS от потенциала накопления при  $t_n = 10$  с и  $c_{(\text{РВК})} = 3 \cdot 10^{-4}$  М, из которой видно, что концентрирование HgS следует проводить при потенциалах от  $-0,4$  до  $-0,6$  В. Оптимальное время накопления 40 - 60 с для исследованных концентраций. Градуировочный график для интервала концентраций РВК  $1 \cdot 10^{-5} \div 9 \cdot 10^{-5}$  М при потенциале накопления  $-0,6$  В и времени накопления 40 с описывается уравнением  $y = 7,60x$ , где  $y$  – ток восстановления HgS,  $x$  – концентрация РВК ( $r = 0,999$ ). При концентрации РВК  $9 \cdot 10^{-6}$  М накопление проводить нецелесообразно, так как основной пик, являющийся аналитическим сигналом, деформируется и нарушается линейность градуировочного графика.

## ВЫВОДЫ

1. Квантово-химическим методом рассчитаны геометрические параметры, частоты колебаний и эффективные заряды на атомах серы, входящих в состав кластерных ионов в газовой фазе и водных растворах методом функционала плотности с обменным функционалом Бечке (B3) и корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра (LYP) в рамках программы GAUSSIAN'98. Найдены корреляционные зависимости между рассчитанными и экспериментальными электронными и ИК - спектрами.

2. Впервые установлено, что увеличение степени полисульфидности приводит к смещению полосы поглощения электронного спектра, соответствующей переходу  $n \rightarrow \sigma^*$  атома серы в длинноволновую область.

3. Предложен вольтамперометрический метод определения состава и концентрации  $\text{S}_n^{2-}$ -ионов на РПЭ в щелочных растворах, основанный на сравнительном анализе пиков тока окисления  $\text{S}_n^{2-}$ -ионов ( $E_n = -0,75 \div -0,79$  В) или

восстановления HgS ( $E_{\text{п}} = -0,78 \div -0,81$  В), образующегося при их окислении, с аналогичными пиками тока для  $S^{2-}$ -ионов, полученными при восстановлении  $S_n^{2-}$ -ионов.

4. Найдены условия формирования устойчивого аналитического сигнала на фоне 1М NaOH при определении  $S^{2-}$ -ионов на РПЭ. В основе метода лежат реакции окисления  $S^{2-}$ -ионов и восстановления HgS, являющегося продуктом окисления  $S^{2-}$ -ионов, при потенциалах  $-0,79 \div -0,80$  В и  $-0,76 \div -0,96$  В на фоне 1М NaOH.

5. Разработан способ определения концентрации  $S_n^{2-}$ -ионов методом амперометрического титрования на уровне  $1 \cdot 10^{-4}$  М с применением в качестве титранта растворов йода.

6. Установлено, что присутствие  $S_2O_3^{2-}$ -ионов при соотношении  $c(S^{2-}) : c(S_2O_3^{2-}) = 1:1000$  не сказывается на величине аналитического сигнала. Таким образом, показана возможность определения  $S^{2-}$ -ионов в присутствии  $S_2O_3^{2-}$ -ионов вольтамперометрическим методом.

7. Показано, что введение в сульфидсодержащие растворы ( $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5}$  М) гидразина в концентрации  $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$  М повышает ток восстановления HgS более чем на порядок. Это и позволяет снизить нижний предел определяемых концентраций до  $1 \cdot 10^{-7}$  М без накопления и до  $1 \cdot 10^{-8}$  М с накоплением.

8. Впервые предложены методы вольтамперометрического определения рубеановодородной кислоты на РПЭ, в основе которых лежат реакции окисления РВК или восстановления HgS, являющегося продуктом окисления РВК, при потенциалах  $-0,70 \div -0,80$  В и  $-0,82 \div -0,85$  В соответственно на фоне 1М NaOH. Линейная зависимость анодного тока от концентрации РВК наблюдается в интервале  $9 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-4}$  М, а катодного тока  $-5 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-4}$  М.

9. Разработанные методы определения  $S^{2-}$ - и  $S_n^{2-}$ -ионов и рубеановодородной кислоты могут быть использованы при анализе природных вод и технологических растворов.

#### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Ковалева С.В., Черемухина Н.М., Гладышев В.П. Определение сульфид-ионов методом вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 8. С. 839 - 842.
2. Ковалева С.В., Гладышев В.П., Черемухина Н.М. Определение рубеановодородной кислоты методом вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 7. С. 728 - 730.
3. Ковалева С.В., Гладышев В.П., Черемухина Н.М. Исследование поведения сульфид-ионов на рутном электроде // Вестник ТГУ. Вып. 270. 2001. С. 83 – 86.
4. Черемухина Н.М. Спектрофотометрическое исследование полисульфид-ионов // Тр. регион. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и мол. ученых «Сибирская школа молодого ученого». Томск: ТГПУ, Т. 1. Естественные и точные науки. 2001. С. 170 – 173.

5. Черемухина Н.М., Жданова О.В. Влияние рН раствора на определение сульфид-ионов методом амперометрического титрования // Тр. регион. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и мол. ученых «Сибирская школа молодого ученого». Томск: ТГПУ, Т. 1. Естественные и точные науки. 2001. С. 173 – 177.
6. Ковалева С.В., Гладышев В.П., Полещук О.Х., Черемухина Н.М. Исследование окислительно-восстановительных реакций в сульфидных и селенидных системах // Рос. научно-практ. конф. «Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы». Томск: ТГУ, 2001. С. 131 – 133.
7. Ковалева С.В., Гладышев В.П., Черемухина Н.М., Рубинская Т.Б. Мониторинг объектов окружающей среды на содержание серы, селена, хлора и мышьяка // Качество-стратегия XXI века: Материалы VII Межд. научно-практ. конф. Томск. 2002. С. 64 – 65.
8. Ковалева С.В., Рубинская Т.Б., Гладышев В.П., Кулагин Е.М., Черемухина Н.М. Методы вольтамперометрии в мониторинге объектов окружающей среды на содержание соединений серы, селена и хлора // Матер. докл. III Междунар. Симп. «Контроль и реабилитация окружающей среды», Томск, 2002. С. 49 – 50.
9. Ковалева С.В., Гладышев В.П., Черемухина Н.М. Электрохимическое поведение элементной серы и сульфида ртути на ртутно-пленочном электроде // Вестник ТГПУ. Серия: естественные и точные науки. 2003. Вып. 4(36). С. 52 – 54.
10. Ковалева С.В., Черемухина Н.М., Гладышев В.П. Вольтамперометрическое определение сульфид-ионов в присутствии тиосульфат-ионов // Вестник ТГПУ. Серия: естественные и точные науки. 2004. Вып.6. (43) С. 33 – 36.
11. Гладышев В.П., Дубровка А.М., Ковалева С.В., Рубинская Т.Б., Савина З.П., Черемухина Н.М. Методы инверсионной вольтамперометрии в оценке качества природных, питьевых и технологических вод // Качество-стратегия XXI века: Материалы IX Межд. научно-практ. конф. Томск: ТГПУ, 2004. С. 79 – 80.
12. Черемухина Н.М., Мищенко Д.Д. Окисление селенида натрия кислородом: Тез. докл. II Всеросс. науч. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск: ТПУ, Т.2. 2002.- С. 225 – 227.